

(453) 電子線による塗料の硬化に関する研究. III.

3 官能モノマーの硬化特性

住友金属工業㈱ 中央技術研究所 ○伊藤真樹, 塩田俊明, 西原 實

1. 緒言

我々は電子線 (EB) 硬化法により, 極めて高い架橋密度をもたせることにより熱硬化法では必ずしも得がたい高硬度塗膜が得られること¹⁾, また, この塗膜への顔料粒子の充填による弾性率の補強効果について²⁾ すでに報告した。樹脂のフォーミュレーションは, 分子量 300 程度の 3 官能アクリレートモノマーを主成分とするものであるが, モノマーの違いにより, 硬化速度, 塗膜物性等に差異がみられた。本研究ではこれらのモノマーの硬化特性について報告する。

2. 実験

モノマーは市販の pentaerythritol triacrylate (PETA: I), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA: II), trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) 等である。これらは単独で用いるか, もしくは塗膜に可撓性を付与するためにアクリレートオリゴマーを添加した。硬化はエリアビーム型 EB 加速器を用い, 室温, 窒素雰囲気下で EB を照射して行った。

3. 結果および考察

モノマーにオリゴマーを 30 wt% 加えた組成物の硬化塗膜の照射線量に対するヌープ硬度 (KHN) を Fig. 1 に示した。TMPTA 系塗膜は 0.5 Mrad でタックフリーとなったが TMPTMA 系では 2 Mrad を要し, その後の硬化速度も前者の方が速い。しかし, 硬化度がほぼ飽和に達する 20 Mrad 以上では, 両者の KHN は同一となり, 30 程度に達した。これに対し, PETA 系塗膜ではさらに硬化速度は速く, 到達硬度も 35 と高くなった。動的弾性率も PETA 系では TMPTA 系のものの 1.2 ~ 1.3 倍の値を示した。TMPTA と PETA はいずれも分子量が約 300 で, 不飽和基当量は等しく 99 である。また TMPTMA は TMPTA のアクリロイル基がメタクリロイル基に置き換わったものである。

Fig. 2 に PETA と TMPTA の ¹³C NMR スペクトルを示した。41 ~ 44 ppm の四級炭素のピークの分離状況, これらと末端アクリルとの比から, PETA は 4, 3, 2 官能の混合物で, 平均 3.2 官能, TMPTA は 3, 2 官能の混合物で, 平均 2.85 官能であることが明らかとなった。PETA と TMPTA の到達 KHN の違いは, このような官能基数の違いによる架橋密度の違いによるものと考えられる。また, TMPTA と TMPTMA は, 到達する架橋密度は同じであるが, CH₃-による立体障害等のため, 後者の硬化速度が遅くなったものと考えられる。

〔文献〕 1) 伊藤, 塩田, 西原: 鉄と鋼, 70 (1984), No 13, S 1121

2) 伊藤, 塩田, 西原: 高分子学会予稿集, 34 (1985), No 4, p. 1089

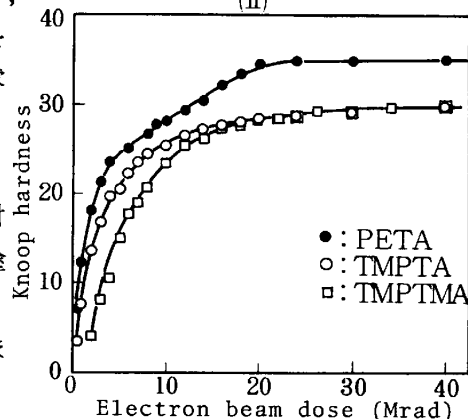
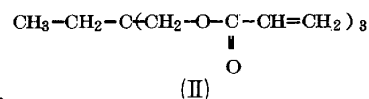
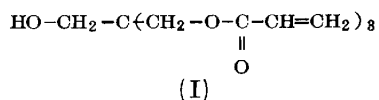


Fig. 1 Knoop hardness vs electron beam dose

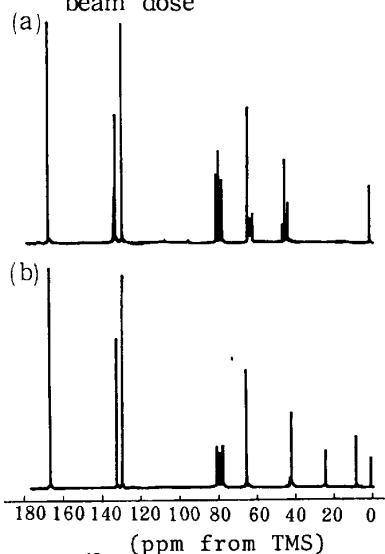


Fig. 2 ¹³C NMR spectra of (a) PETA (b) TMPTA